



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 64 641 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 64 641.7  
㉑ Anmeldetag: 22. 12. 2000  
㉒ Offenlegungstag: 27. 6. 2002

㉓ Int. Cl. 7:  
**C 07 C 51/44**  
C 07 C 51/50  
C 07 C 51/21  
C 07 C 57/04  
C 07 C 43/23  
C 07 C 57/075  
C 09 K 15/06  
C 07 D 279/16

DE 100 64 641 A 1

㉔ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:  
Hammon, Ulrich, Dr., 68165 Mannheim, DE; Nestler,  
Gerhard, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Schröder,  
Jürgen, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉖ Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure  
㉗ Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation mindestens eines C<sub>3</sub>-Vorläufers mit molekularem Sauerstoff, wobei man das anstehende Acrylsäure enthaltende Produktgasgemisch abkühlt und in der Folge entweder einer fraktionierenden Kondensation oder einem Rektifikationsprozeß unterwirft, wobei man im Kolonnenkopf oder im Bereich des Kolonnenkopfes der Rektifikationsbeziehungsweise Kondensationskolonne(n) Phenothiazin und mindestens eine phenolische Verbindung einbringt.

DE 100 64 641 A 1

[0001] Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation mindestens eines C<sub>3</sub>-Vorläufers mit molekularem Sauerstoff wobei man das entstehende, Acrylsäure enthaltende Produktgasgemisch abkühlt und in der Folge entweder einer fraktionierenden Kondensation oder einem Rektifikationsprozeß unterwirft.

[0002] Acrylsäure ist wegen ihrer Säurefunktion und der sehr reaktiven Doppelbindung ein wertvolles Monomer, das z. B. bei der Herstellung von Acrylsäureestern, Superabsorbent oder Polymerdispersionen, die beispielsweise als Klebstoff oder Anstrichdispersionen Anwendung finden, eingesetzt wird.

[0003] Unter anderem ist Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von C<sub>3</sub>-Vorläufern der Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei erhöhter Temperatur erhältlich. Unter dem Begriff "C<sub>3</sub>-Vorläufer" von Acrylsäure werden dabei solche chemischen Verbindungen zusammengefaßt, die formal durch Reduktion von Acrylsäure erhältlich sind. Bekannte C<sub>3</sub>-Vorläufer von Acrylsäure sind z. B. Propan, Propen und Acrolein. Aber auch Verbindungen wie Propionaldehyd oder Propionsäure sind zu den C<sub>3</sub>-Vorläufern zu zählen. Von ihnen ausgehend handelt es sich bei der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation mit molekularem Sauerstoff wenigstens teilweise um eine oxidative Dehydrierung.

[0004] Bei den erfindungsrelevanten heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidationen wird mindestens einer der genannten C<sub>3</sub>-Vorläufer der Acrylsäure, in der Regel mit inerten Gasen wie z. B. Stickstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und/oder Wasserdampf verdünnt, im Gemisch mit molekularem Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über übergangsmetallische Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in ein Acrylsäure enthaltendes Produktgasgemisch umgewandelt.

[0005] Absorption von Acrylsäure in hochsiedenden Lösemitteln ist z. B. in der DE-OS 22 41 714 und DE-A1 43 08 087 beschrieben. DE-OS 22 41 714 beschreibt die Verwendung von Estern aliphatischer oder aromatischer Mono- oder Dicarbonsäuren, die einen Schmelzpunkt von unter 30°C und einen Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 160°C aufweisen.

[0006] DE-A1 43 08 087 empfiehlt für die Abtrennung von Acrylsäure aus Reaktionsgasen der katalytischen Oxidation durch Gegenstromabsorption die Verwendung eines hochsiedenden Gemisches aus 0,1 bis 25 Gew.-% ortho-Dimethylphthalat bezogen auf ein Gemisch, bestehend aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl.

[0007] Die Verfahren bestehen im wesentlichen darin, daß die im Reaktionsgasgemisch enthaltene Acrylsäure und die kondensierbaren Nebenprodukte im Lösemittel beziehungsweise Lösemittelgemisch weitgehend absorbiert werden, wofür bevorzugt eine Gegenstromabsorption eingesetzt wird, anschließend die leichtsiedenden Komponenten, z. B. niedrigsiedende Aldehyde, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd oder Acrolein, Aceton, Essigsäure oder Propionsäure, teilweise gestrippt werden, wofür bevorzugt eine Gegenstromdesorption eingesetzt wird, und schließlich die Acrylsäure destillativ vom Lösemittel abgetrennt wird.

[0008] In den obigen Anmeldungen wird als Stabilisator Phenothiazin empfohlen.

[0009] Nachteilig bei den beschriebenen Verfahren ist, daß es bei der Abtrennung der Acrylsäure zur Polymerisatbildung kommt, die die Laufzeit der Trennvorrichtungen, also Kolonnen und Verdampfer, durch Bildung von Ablagerungen stark einschränkt.

[0010] Es ist allgemein bekannt, daß Acrylsäure sehr leicht, besonders unter Einwirkung von Hitze, polymerisiert. Diese spontane Polymerisation ist hochexotherm und extrem gefährlich (siehe z. B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed, 1999 Electronic Release, Kapitel: Acrylic Acid and Derivatives). So ist beispielsweise sogar beim Schmelzen von Acrylsäure (Schmelzpunkt 13,5°C) eine lokale Überhitzung zu vermeiden.

[0011] Vor allem bei der Herstellung und der destillativen Reinigung ist Acrylsäure Temperaturen ausgesetzt, die leicht eine unerwünschte Polymerisation auslösen können. Diese Polymerisatbildung führt dann zu einer Belegung der Wärmetauscherflächen und Kolonnenböden, dem sogenannten Fouling, sowie zu einem Verstopfen von Leitungen, Pumpen, Ventilen etc. (EP-A 522 709, Seite 2, Zeilen 9-18; US 5 171 888, Spalte 1, Zeilen 19-38).

[0012] Die Folge sind teure Abstellungen und aufwendige Reinigungsoperationen, wie z. B. das in der DE-A 195 36 179 beschriebene Kochen mit basischen Lösungen, die anschließend aufwendig entsorgt werden müssen.

[0013] In der EP-A1 041 062 wird versucht, die Bildung von Polymerisat bei der destillativen Reinigung dadurch zu verhindern, daß das zu reinigende, acrylsäurehaltige Gemisch nicht mehr als 2000 ppm, bezogen auf Acrylsäure, an C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Aldehyden und Aceton enthält.

[0014] Zur Reduzierung der Polymerisation wird allgemein die Verwendung verschiedener Inhibitoren beziehungsweise Inhibitorsysteme vorgeschlagen.

[0015] Besonders empfohlen werden unter anderem N-Oxyl-Verbindungen (z. B. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl, 4,4',4''-Tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl)-phosphit, 3-Oxo-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin-N-oxyl), aromatische Amine (z. B. Derivate des Diphenylamins oder Phenothiazin), Phehole (z. B. Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether) oder Gemische aus Nitroxylradikalen und Diheterosubstituierten Benzolderivaten mit mindestens einem übertragbarem Wasserstoffatom, aus N-Oxyl-Verbindungen, Phenolen und Phenothiazin oder aus Phenothiazin und sterisch gehinderten Aminen (siehe z. B. EP-A 620 206, EP-A 765 856 und dort zitierte Literatur).

[0016] Gesucht wurde ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung der Acrylsäure mit verringerter Polymerisationsproblematik.

[0017] Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation mindestens eines C<sub>3</sub>-Vorläufers mit molekularem Sauerstoff, wobei man das entstehende, Acrylsäure enthaltende Produktgasgemisch abkühlt in der Folge entweder einer fraktionierenden Kondensation oder einem Rektifikationsprozeß unterwirft, wenn man im Kolonnenkopf oder im Bereich des Kolonnenkopfes der Rektifikations- beziehungsweise Kondensationskolonne(n) Phenothiazin und mindestens eine phenolische Verbindung einbringt

- [0018] Stabilitätsversuche (s. Bsp. 1, Tabelle 1) konnten die besondere Wirksamkeit der empfohlenen bekannten Gemische aus N-Oxyl-Verbindungen, Phenothiazin und/oder Phenolen im Falle der Stabilisierung von reiner Acrylsäure bestätigen.
- [0019] Überraschenderweise wurden jedoch andere Ergebnisse bei der kontinuierlich betriebenen Aufreinigung der Acrylsäure aus einem hochsiedenden Lösungsmittelgemisch erzielt (s. Bsp. 2). Das bei den stationären Stabilitätstests (Bsp. 1) nur mäßig wirksame Stabilisatorgemisch aus Hydrochinonmonomethylether und Phenothiazin lieferte dabei die besten Ergebnisse. Dies ist umso überraschender, da allgemein bekannt ist, Hydrochinonmonomethylether wäre nur bei Raumtemperatur und nur in Gegenwart von Sauerstoff als Polymerisationsinhibitor wirksam (Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol. 23, 1505-1515 (1985)).
- [0020] Demgegenüber wird die Wirkung von 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl im stationären Stabilitätstest im kontinuierlichen Betrieb nicht erreicht (siehe Beispiel 4).
- [0021] Diese Wirkung wird noch verstärkt durch eine optionale Zugabe mindestens eines Metallsalzes.
- [0022] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen wie folgt durchgeführt:  
Das Produktgasgemisch ist in an sich bekannter Weise durch eine heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation von mindestens einem C<sub>3</sub>-Vorläufer der Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur erhältlich.
- [0023] Dazu wird bei der Herstellung der Acrylsäure in der Regel das Ausgangsgas mit unter den gewählten Reaktionsbedingungen inerten Gasen wie z. B. Stickstoff (N<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub>, gesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffen und/oder Wasserdampf verdünnt und im Gemisch mit molekularem Sauerstoff (O<sub>2</sub>) oder einem sauerstoffhaltigen Gas bei erhöhten Temperaturen (üblicherweise 200 bis 450°C) sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über feste, Übergangsmetallische (z. B. Mo und V beziehungsweise Mo, W, Bi und Fe enthaltende) Mischoxiddkatalysatoren geleitet und oxidativ in die Acrylsäure umgewandelt. Diese Umsetzungen können mehrstufig oder einstufig durchgeführt werden.
- [0024] Bevorzugt wird das erfindungsgemäß eingesetzte Produktgasgemisch aus der Partialoxidation von Propan oder Propen und/oder Acrolein erhalten.
- [0025] Das heiße Produktgasgemisch weist in der Regel eine Temperatur zwischen 200 und 400°C auf und kann in an sich bekannter Weise auf eine Temperatur zwischen 100 und 180°C abgekühlt werden. Die Kühlung kann dabei teilweise oder vollständig indirekt, z. B. mit Rohrbündel- oder Plattenwärmetauschern mit einem geeigneten Kühlmedium, erfolgen, hauptsächlich erfolgt sie jedoch in der Regel durch direkte Kühlung mit einer hochsiedenden Flüssigkeit in einem Quench, dem gegebenenfalls ein Vorquench vorgeschaltet sein kann.
- [0026] Die Temperatur der Quenchflüssigkeit beträgt normalerweise 70 bis 200°C, häufig 100 bis 150°C.
- [0027] Geeignete Kühlmedien in Wärmetauschern für die indirekte Kühlung oder für die Rückkühlung der Quenchflüssigkeit sind Luft bei entsprechenden Luftkühlern und Kühlflüssigkeiten, insbesondere Wasser, bei den anderen Kühlvorrichtungen.
- [0028] Als Quenchvorrichtung können alle im Stand der Technik für diesen Zweck bekannten Vorrichtungen (z. B. Sprühkühler, Venturiwäscher, Blasensäulen oder sonstige Apparate mit berieselten Oberflächen) eingesetzt werden, wobei bevorzugt Venturi-Wäscher oder Sprühkühler verwendet werden.
- [0029] Als hochsiedende Flüssigkeit kann dabei zumindest teilweise ein hochsiedende Stoffe enthaltender Ablauf des Rektifikationsprozesses, gegebenenfalls nach Destillation, (siehe unten) verwendet werden oder ein an sich bekanntes Absorptionsmittel zur Abtrennung von Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch. Bei Letzterem kann es sich beispielsweise um Tri-(n-Butyl)-Phosphat handeln (US 4 219 389) oder um ein Gemisch aus Diphenylether und Biphenyl (siehe z. B. DE-PS 21 36 396), beispielsweise im Gewichtsverhältnis von 10 : 90 bis 90 : 10, oder um ein solches Gemisch, dem zusätzlich 0,1 bis 25 Gew.-% mindestens eines ortho-Phthalsäureesters, wie z. B. ortho-Phthalsäuredimethylester, ortho-Phthalsäurediethylester oder ortho-Phthalsäuredibutylester, zugesetzt sind, oder um Wasser.
- [0030] Hochsiedend bedeutet hier höher als Acrylsäure siedend, also höher als 141°C bei Normaldruck siedend, bevorzugt mindestens bei 151°C bei Normaldruck siedend.
- [0031] Die so erhaltene, Acrylsäure enthaltende Flüssigkeit wird rektifiziert, also einem Rektifikationsprozeß zugeführt, der aus mindestens einer Rektifikationskolonne besteht.
- [0032] In diesem Rektifikationsprozeß wird die in der Flüssigkeit enthaltene Acrylsäure als Mittelsieder im wesentlichen von höher- und niedrigersiedenden Komponenten abgetrennt.
- [0033] Die höhersiedenden Komponenten (Schwersieder) umfassen im wesentlichen die oben angeführte hochsiedende Flüssigkeit, sowie die Komponenten, die bei Normaldruck einen Siedepunkt oberhalb der Mittelsieder, also beispielsweise oberhalb von 151°C und insbesondere oberhalb von 141°C, aufweisen. Dies können beispielsweise polymere Acrylsäure, Michael-Additionsprodukte der Acrylsäure, wie Di-, Tri- und Tetraacrylsäure usw., höhere Mono- und Dicarbonsäuren sowie deren Anhydride und Stabilisatoren sein, sowie selbstverständlich auch unvollständig abgetrennte, niedriger siedende Komponenten.
- [0034] Die niedrigersiedenden Komponenten (Leichtsiederfraktion, Sauerwasser) umfassen im wesentlichen diejenigen Komponenten, die bei Normaldruck einen Siedepunkt unterhalb der Mittelsiederfraktion, beispielsweise im Temperaturintervall von etwa 30 bis 120°C, insbesondere 30 bis 131°C aufweisen. Daneben liegen selbstverständlich auch unvollständig abgetrennte Komponenten außerhalb dieses Temperaturintervalls vor und solche, die mit dem enthaltenen Wasser ausgewaschen wurden. Diese Leichtsiederfraktion kann teilweise auf den Kopf der Kolonne zurückgeführt und teilweise, aber auch vollständig ausgeschleust werden. Sie besteht in der Regel aus
- 80-95 Gew.-% Wasser
  - 5-15 Gew.-% Essigsäure
  - 1-5 Gew.-% Acrylsäure
  - 0,05-1 Gew.-% Aldehyde (Acrolein, Formaldehyd)
- [0035] Die nicht kondensierbaren Bestandteile des Produktgasgemisches, also solche mit einem Siedepunkt bei Normaldruck unter ca. 30°C und beispielsweise solche, die durch die gasförmigen Bestandteile ausgestrippt werden, beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff, Propan, Propen, beziehungsweise Kohlenmonoxid, Kohlendioxid etc., können beispielsweise am Kopf der Kolonne oder über ein Quenchsystem ausgeschleust oder, gegebenenfalls nach einer Reinigung,

zumindest zum Teil als Kreisgas in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden, wenn sie nicht bereits im wesentlichen im Absorptionsschritt (siehe oben) entfernt wurden.

[0036] Wird die Acrylsäure gasförmig der Rektifikationskolonne zugeführt, so liegt die Temperatur im Sumpf der Kolonne in typischer Weise bei 90 bis 130°C, die Kopftemperatur hängt von der Art der Ausschleusung der Leichtsieder ab. Erfolgt diese Abtrennung über einen Seitenabzug so beträgt sie normalerweise 15 bis 70°C, häufig 20 bis 50°C. Erfolgt die Abtrennung über einen Quench, der z. B. mit Sauerwasser betrieben werden kann, so beträgt sie in der Regel 50–90°C, vorzugsweise 60–80°C.

[0037] Die Entnahmetemperatur der Rohacrylsäure im Seitenabzug liegt meist bei 80 bis 110°C.

[0038] Die Rückföhrtemperatur des Sauerwassers in die Kolonne liegt in der Regel bei 25 bis 35°C.

[0039] Die Rektifikationskolonne, die in diesem Fall als fraktionierende Kondensation betrieben wird, wie z. B. in der deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 100 53 086.9 oder der DE-A 197 40 253 beschrieben, wird beispielsweise bei einem Druck zwischen 500 und 1200 hPa betrieben, bevorzugt zwischen 800 und 1100 hPa und besonders bevorzugt bei Atmosphärendruck.

[0040] Wird die Acrylsäure dagegen in einem Absorptionsmittel gelöst der Rektifikationskolonne zugeführt, so erfolgt die destillative Isolierung der Acrylsäure vorzugsweise folgendermaßen:

In dem Zulauf ist Acrylsäure in der Regel zu 5 bis 30 Gew.-% enthalten, bevorzugt zu 10 bis 20 Gew.-%.

[0041] Grundsätzlich eignen sich alle Kolonnen mit trennwirksamen Einbauten als Rektifikationskolonnen. Als Kolonneneinbauten kommen alle gängigen Einbauten in Betracht, insbesondere Böden, Packungen und/oder Füllkörper. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Thormannböden und/oder Dual-Flow-Böden oder beliebige Kombinationen davon bevorzugt.

[0042] Vorzugsweise erfolgt die Rektifikation in einer Bodenkolonne mit beispielsweise 25 bis 50 Böden, bevorzugt mit 30 bis 40 Böden, mit außenliegenden Umlaufverdampfern, wobei der Zulauf in der Regel im unteren Viertel der Kolonne liegt.

[0043] Die Acrylsäure wird flüssig über einen Seitenabzug in der oberen Hälfte der Kolonne ausgeschleust. Die noch vorhandenen Leichtsieder (z. B. Wasser, Essigsäure) werden gasförmig über den Kopf der Kolonne abgetrennt und kondensiert, wobei ein Teil des Kondensats als Rücklauf wieder in die Kolonne zurückgeführt werden kann.

[0044] Die destillative Abtrennung der Acrylsäure erfolgt vorzugsweise bei vermindertem Druck. Es wird zweckmäßigerweise bei einem Kopfdruck von höchstens 500 hPa, üblicherweise bei 10–200 hPa, vorzugsweise bei 10–100 hPa gearbeitet. In entsprechender Weise betragen die zugehörigen Temperaturen im Sumpf der Kolonne in der Regel 100–230°C und am Kolonnenkopf 30–80°C.

[0045] Um den Trennprozeß zu unterstützen und zur Stabilisierung kann die Rektifikationskolonne mit einem sauerstoffhaltigen Gas, bevorzugt mit Luft, durchströmt werden.

[0046] Die als Mittelsiederfraktion entnommene Rohacrylsäure, die im wesentlichen die Komponenten umfaßt, die bei Normaldruck einen Siedepunkt im Temperaturintervall beispielsweise von 120 bis 160°C, insbesondere im Bereich von +/–10°C um den des Wertproduktes Acrylsäure, d. h. etwa 131 bis 151°C, aufweisen, wird entweder direkt verestert oder zum Zwecke der Weiterreinigung einer Kristallisation zugeführt, so daß Kolonne und Kristallisation gemeinsam den Reinigungsprozeß darstellen, wobei in diesem Falle die anfallende Mutterlauge vorteilhaft wieder der Kolonne als Rücklauf zugeführt wird, bevorzugt unterhalb des Abzugs der Mittelsiederfraktion.

[0047] Solche als Mittelsieder entnommene Rohacrylsäure enthält neben Acrylsäure in der Regel noch 0,1 bis 2 Gew.-% Niedere Carbonsäuren, zum Beispiel Essigsäure

0,5 bis 5 Gew.-% Wasser

0,05 bis 1 Gew.-% niedermolekulare Carbonylverbindungen, wie z. B. Furfural, Formaldehyd, Acrolein, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Aceton

0,01 bis 1 Gew.-% Maleinsäure und/oder deren Anhydrid 1 bis 500 Gew. ppm Stabilisator,

jeweils bezogen auf das Gewicht der Rohacrylsäure.

[0048] Die Kristallisation wird in der Regel ohne Zusatz eines Lösungsmittels, insbesondere ohne Zusatz eines organischen Lösungsmittels durchgeführt. Das zu verwendende Kristallisationsverfahren unterliegt keiner Beschränkung. Die Kristallisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, einstufig oder mehrstufig bis zu nahezu beliebigen Reinheitsgraden durchgeführt werden. Bei Bedarf kann der kristallisativ zu reinigenden Rohacrylsäure vor einer Kristallisation Wasser zugesetzt werden (bezogen auf die enthaltene Menge an Acrylsäure bis zu 10 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%). Ein solcher Zusatz erleichtert die Abtrennung von in der Rohacrylsäure als Nebenprodukt enthaltener niederer Carbonsäure, wie z. B. Essigsäure, da diese im Beisein von Wasser in geringerem Ausmaß in die Acrylsäurekristalle eingebaut wird. Außerdem mindert ein Beisein von Wasser die Verkrustungsneigung im Kristaller.

[0049] Die so erhaltene Rein-Acrylsäure enthält in der Regel deutlich weniger der oben für die Roh-Acrylsäure angegebenen Verunreinigungen, beispielsweise bis zu insgesamt 2000 Gew. ppm.

[0050] Die Stabilisierung der Kolonne erfolgt durch Zugabe einer Stabilisatorlösung in einem geeigneten Lösemittel im Bereich des Kolonnenkopfes.

[0051] Dies umfaßt hier die Zugabe der Stabilisatorlösung in den genannten Rücklauf oder direkt in die Kolonne. Dabei wird der mit Stabilisatorlösung versehene Strom oder die direkte Einspeisung der Stabilisatorlösung in die Kolonne im Bereich des Kolonnenkopfes zugeführt, was beispielsweise den Bereich des oberen Viertels der Trennstufen, bevorzugt die oberen 20% und besonders bevorzugt die oberen 15% umfaßt. Weiterhin kann der Bereich des Kolonnenkopfes Stabilisatorlösung eindosiert werden kann, sowie selbstverständlich auch der Kolonnenkopf selbst.

[0052] Die Zugabe der Stabilisatorlösung kann an einer Stelle oder an mehreren Stellen im Bereich des Kolonnenkopfes erfolgen, wobei die Zusammensetzung der an den verschiedenen Stellen der Kolonne zugeführten Stabilisatorlösung gleich oder verschieden sein kann.

[0053] Als Stabilisatoren werden dabei solche Verbindungen verstanden, die die Polymerisation von Acrylsäure oder Methacrylsäure verzögern und/oder hemmen. Dies können beispielsweise Inhibitoren sein.

- [0054] Die Stabilisierung erfolgt erfindungsgemäß mit Phenothiazin und mindestens einer phenolischen Komponente.
- [0055] Bei der phenolischen Komponente kann es sich z. B. um ein Alkylphenol, beispielsweise 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-Methylhydrochinon oder 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol, um ein Hydroxyphenol, beispielsweise Hydrochinon, Brenzcatechin oder Benzochinon, um ein Aminophenol, wie z. B. para-Aminophenol, um ein Nitrosophenol, wie z. B. para-Nitrosophenol, oder um ein Methoxyphenol, beispielsweise 4-Methoxyphenol. Mono- oder Di-tert.-Butyl-4-methoxyphenol handeln. Vorzugsweise wird 4-Methoxyphenol (Hydrochinonmonomethylether) eingesetzt.
- [0056] Phenothiazin und die phenolische Komponente können gemeinsam im Gemisch oder getrennt voneinander zudosiert werden, bevorzugt als Lösungen.
- [0057] Die Stabilisatormenge wird so gewählt, daß die Phenothiazin-Konzentration in der isolierten Acrylsäure 50–1000 Gew. ppm, vorzugsweise 100–600 Gew. ppm, und die Konzentration an der phenolischen Komponente 10–1000 Gew. ppm, vorzugsweise 50–500 Gew. ppm, beträgt.
- [0058] Als Lösungsmittel geeignet sind sowohl im System enthaltene als auch systemfremde Komponenten, bevorzugt im System enthaltene. Beispielsweise können die Stabilisatoren in Acrylsäure, Wasser, wäßriger Acrylsäurelösung oder dem anfallenden Sauerwasser gelöst werden, bevorzugt in Acrylsäure oder Sauerwasser.
- [0059] Die Konzentration der Lösung beträgt bei Phenothiazin 0,1–1 Gew.-% und bei den phenolischen Komponenten 0,01–1 Gew.-% in einem geeigneten Lösungsmittel.
- [0060] Optional kann als Stabilisator noch mindestens ein Metallsalz zugegeben werden. Dies kann beispielsweise ein Mangan-, Cer- oder Kupfersalz, bevorzugt Manganacetat, Ceracetat, Kupferacetat, Kupferdimethyldithiocarbamat, Kupferdiethyldithiocarbamat, Kupferdiäthylthiocarbamat und/oder Kupfersalicylat umfassen. Besonders bevorzugt ist Manganacetat.
- [0061] Das Metallsalz kann in einem geeigneten der oben genannten Lösungsmittel gelöst und zusammen mit oder getrennt von im Bereich des Kolonnenkopfes zudosiert werden.
- [0062] Die Zugabe des Metallsalzes kann an jedem beliebigen Punkt in der gesamten Kolonne erfolgen, beispielsweise unterhalb des Abzuges der Acrylsäure und/oder am Kopf der Kolonne.
- [0063] Das Metallsalz wird im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-% bezogen auf die hinzugefügte Phenothiazinmenge zugegeben, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.
- [0064] Das Metallsalz wird in einem geeigneten der oben genannten Lösungsmittel zugegeben, bevorzugt in Wasser, Sauerwasser, wäßriger Acrylsäure oder Acrylsäure. Die Konzentration in der Lösung beträgt in der Regel 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,1 Gew.-%.
- [0065] Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Abwesenheit von N-Oxylverbindungen durchgeführt, d. h. solche Verbindungen, die eine wenigstens eine > N-O-Gruppe aufweisen, wie z. B. die eingangs erwähnten N-Oxylverbindungen. Dies bedeutet, daß in der Rektifikationskolonne keine N-Oxylverbindungen nachweisbar sind.
- [0066] In einer bevorzugten Ausführungsform bei der Verwendung eines der genannten Absorptionsmittel als hochsiedender Flüssigkeit im Quench bgekühlte, Acrylsäure enthaltende Reaktionsgasgemisch einem Absorptionsprozeß mit der hochsiedenden Flüssigkeit unterworfen. Dieser Absorptionsprozeß kann sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom, bevorzugt im Gegenstrom erfolgen.
- [0067] Geeignet für einen solchen Absorptionsprozeß sind die an sich bekannten Apparate, wie z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (6<sup>th</sup> ed, 1999 Electronic Release. Kapitel: Absorption) beschrieben, beispielsweise Kolonnen mit Glocken-, Thormann-, Ventil- oder Siebböden, mit geordneten oder ungeordneten Packungen und/oder Schüttungen, Venturiwäscher oder Filmwäscher, bevorzugt werden Bodenkolonnen verwendet.
- [0068] Der Absorptionsprozeß wird im allgemeinen bei einer Kopftemperatur von 15 bis 50°C und einer Sumpftemperatur von 120 bis 180°C durchgeführt.
- [0069] Da bei dem Absorptionsprozeß nicht kondensierbare Bestandteile über Kopf abgetrennt werden, gelangen diese nicht mehr in den nachfolgenden Rektifikationsprozeß, so daß diese dort nicht oder nur in geringem Maß anfallen.
- [0070] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der acrylsäurehaltige, flüssige Austrag des Absorptionsprozesses zusätzlich einem Desorptionsprozeß unterworfen, in dem Leichtsieder, wie niedrigsiedende Aldehyde, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd oder Acrolein, Aceton, Essigsäure oder Propionsäure, zumindest teilweise abgetrennt werden. In der Regel beträgt nach der Desorption der Gesamtgehalt an niederen Aldehyden und Aceton höchstens 10000 Gew. ppm, bevorzugt höchstens 5000 Gew. ppm.
- [0071] Dazu wird die acrylsäurehaltige Lösung im Gleich- oder Gegenstrom, bevorzugt im Gegenstrom zur Desorption der Leichtsieder mit einem Gas behandelt.
- [0072] Als Gas kann dazu ein unter den Reaktionsbedingungen reaktionsträges Gas verwendet werden.
- [0073] Die Desorption kann sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Sauerstoff (O<sub>2</sub>) durchgeführt werden. Führt man sie in Anwesenheit von Sauerstoff aus, so ist ein sauerstoffhaltiges Gas verwendbar, in dem der Sauerstoff gegebenenfalls mit einem reaktionsträgen Gas wie Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), Stickstoff (N<sub>2</sub>) oder Edelgasen, wie z. B. Helium oder Argon, oder Gemischen davon verdünnt wird. Bevorzugt wird Stickstoff zur Verdünnung verwendet.
- [0074] Der Sauerstoffanteil am sauerstoffhaltigen Gas kann zwischen 1 und 100 Vol% betragen, bevorzugt zwischen 2 und 80 Vol% besonders bevorzugt zwischen 5 und 50 Vol% und insbesondere zwischen 10 und 30 Vol%.
- [0075] In einer bevorzugten Ausführungsform wird Luft als sauerstoffhaltiges Gas verwendet.
- [0076] Führt man das Verfahren in Abwesenheit von Sauerstoff aus, so sind beliebige der oben aufgeführten reaktionsträgen Gase einzeln oder im Gemisch verwendbar, bevorzugt wird das Verfahren jedoch in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases durchgeführt. Geeignet für einen solchen Desorptionsprozeß sind die an sich bekannten Apparate, wie z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (6<sup>th</sup> ed, 1999 Electronic Release. Kapitel: Absorption) beschrieben, beispielsweise Kolonnen mit Glocken-, Thormann-, Ventil- oder Siebböden, mit geordneten oder ungeordneten Packungen und/oder Schüttungen, Venturiwäscher, Filmwäscher, Stripp- oder Flashapparate, bevorzugt werden Bodenkolonnen, Stripp- oder Flashapparate verwendet.
- [0077] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein hochsiedende Stoffe enthaltender Ablauf des Rektifi-

kationsprozesses, wie z. B. die Schwersieder, einer Rückspaltung unterworfen.

[0078] Dazu werden die im Rektifikationsprozeß abgetrennten Schwersieder einer thermischen und/oder katalytischen Spaltung unterworfen, wie beispielsweise in US 4 317 926, DE-C2 24 07 236 und US 3 086 046 sowie in der WO 00/53560 beschrieben, wobei die oligomeren Acrylsäuren auf bekannte Weise in Acrylsäure gespalten werden. Die Spaltprodukte werden vorteilhaft wieder dem Rektifikationsprozeß zugeführt.

[0079] Oligomere Acrylsäuren sind dabei Michael-Addukte von Acrylsäure, gegebenenfalls mehrfach, an sich selbst und nicht durch radikalische Polymerisation entstehende Acrylsäurepolymere.

[0080] Polymere entstehen durch eine im wesentlichen radikalische Polymerisation unter Ausbildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen. Diese Produkte sind in der Regel nicht rückspaltbar. Die bei einer solchen Spaltung, beispielsweise nach der Lehre der WO 00/53560 und der darin zitierten Literatur, rückgespaltenen Produkte können in den erfindungsgemäßen Prozeß an beliebigen Stellen eingeleitet werden, bevorzugt in den Rektifikationsprozeß, besonders bevorzugt dort zusammen mit dem Zulauf in die Rektifikationskolonne.

[0081] Der der Rückspaltung zugeführte Strom kann, gegebenenfalls unter Zusatz von saurem Katalysator, zur Rückspaltung der enthaltenen Oligomere thermisch behandelt werden. Dazu sind als saure Katalysatoren beispielsweise Schwefelsäure, organische Sulfonsäuren, wie z. B. para-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Xylolsulfonsäure oder Dodecylbenzolsulfonsäure, saure Ionentauscher oder saure Metalloxide geeignet.

[0082] Die Temperatur in der Rückspaltung beträgt im allgemeinen 100 bis 220°C, bevorzugt 120 bis 200°C, besonders bevorzugt 140 bis 180 °C und insbesondere 150 bis 180°C.

[0083] Die Abtrennung der Leichtsieder kann durch das Durchleiten eines unter den Reaktionsbedingungen im wesentlichen inerten Gasstromes (Strippen), wie z. B. Stickstoff, Wasserdampf, aber auch ein sauerstoffhaltiges Gas, wie z. B. Luft, unterstützt werden.

[0084] Der verbleibende Rückstand kann beispielsweise teilweise ausgeschleust, destilliert oder nochmals einer Rückspaltung unterworfen werden.

[0085] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein hochsiedende Stoffe, insbesondere ein eines der genannten Absorptionsmittel enthaltender Ablauf des Rektifikationsprozesses einer Destillation unterworfen. Besonders bevorzugt wird dieser Ablauf einer Destillation unterworfen, wie sie in der zeitgleichen Anmeldung "Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure" der BASF AG mit dem gleichen Anmeldetag wie die vorliegende Anmeldung beschrieben ist.

[0086] Dazu wird der Ablauf in einen Destillationsapparat geleitet und aus diesem gasförmig ein Leichtsiederstrom entnommen, der neben Acrylsäure und/oder dem vorhandenen Absorptionsmittel noch weitere Komponenten, wie beispielsweise Diacrylsäure oder Stabilisator, enthalten kann.

[0087] Dieser Leichtsiederstrom kann, gegebenenfalls nach Kondensation und gegebenenfalls noch weiterer Abkühlung, dem Aufarbeitungsprozeß an beliebigen Stellen zugeführt werden, beispielsweise dem Quench-, Absorptions- oder Rektifikationsprozeß, bevorzugt dem Quench- oder Absorptionsprozeß, besonders bevorzugt dem Absorptionsprozeß.

[0088] Als Destillationsapparat geeignet sind sämtliche dem Fachmann bekannte Destillationsapparate, z. B. Umlaufverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Wischblattverdampfer, gegebenenfalls jeweils mit aufgesetzten Rektifikationskolonnen sowie Strippkolonnen.

[0089] Zusätzlich kann ein Strippstrom angelegt werden, z. B. mit Stickstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas, bevorzugt mit Luft.

[0090] Der Destillationsapparat kann bei Temperaturen zwischen 80 und 350°C, bevorzugt zwischen 100 und 280°C, besonders bevorzugt zwischen 120 und 200°C und insbesondere zwischen 130 und 200°C und unabhängig davon bei Drücken zwischen 5 und 2000 hPa, bevorzugt zwischen 5 und 1200 hPa, besonders bevorzugt zwischen 20 und 500 hPa, ganz besonders bevorzugt zwischen 50 und 400 hPa und insbesondere zwischen 50 und 300 hPa betrieben werden.

[0091] Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

[0092] Die in Tabelle 1 aufgeführten Stabilisatoren wurden in stabilisatorfreier Acrylsäure (2 x destilliert) gelöst und 20 ml der Lösung unter Luft in einem verschlossenen 50 ml Prüfgefäß, das vollkommen in ein Heizbad eingetaucht war, bei 120°C gelagert. Bestimmt wurde die Zeit bis zur eintretenden Polymerisation (Induktionsperiode).



Tabelle 1

Stabilisator	Menge (Gew. ppm)	Induktionsperiode [min]
MEHQ	60	43
PTZ	60	204
HT	60	195
MEHQ/HT	30/30	200
PTZ/HT	30/30	165
PTZ/MEHQ	30/30	125
PTZ/MEHQ/HT	20/20/20	255

MEHQ: Hydrochinonmonomethylether  
PTZ: Phenothiazin  
HT: 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl

## Beispiel 2

[0093] Durch katalytische Gasphasenoxidation von Propen beziehungsweise Acrolein gemäß DE-A 43 02 991 wurde ein Acrylsäure enthaltendes Reaktionsgemisch erzeugt. 2,2 Nm<sup>3</sup>/h dieses Reaktionsgemisches wurden in einem Gaskühler (Quench) durch Einspritzen eines Kühlmittelgemisches, das aus dem Sumpf der Rektifikationskolonne (siehe unten) entnommen wurde, aus 58,8 Gew.-% Diphenylether, 21,2 Gew.-% Diphenyl und 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat auf 170°C gekühlt. Diese auf 170°C abgekühlten Reaktionsgase wurden unterhalb des ersten Bodens in eine Glockenbodenkolonne mit 27 Böden geleitet und dem Gegenstrom von 3 l/h des gleichfalls aus 58,8 Gew.-% Diphenylether, 21,2 Gew.-% Diphenyl und 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat zusammengesetzten, am Kolonnenkopf mit einer Temperatur von 45°C aufgegebenen, Absorptionsmittels ausgesetzt. Der Ablauf der Absorptionskolonne wurde in einem Wärmetauscher indirekt auf 105°C erwärmt und auf den Kopf einer Desorptionskolonne gegeben, die als Glockenbodenkolonne mit 20 Böden ausgeführt war. In der Desorptionskolonne wurden im Vergleich zu Acrylsäure leichtsiedende Komponenten, z. B. Essigsäure und Aldehyde, durch Strippen mit Stickstoff (400 l/h, Gegenstrom) weitgehend aus dem Gemisch entfernt, der Restgehalt betrug 0,2 Gew.-% Essigsäure und 0,15 Gew.-% Aldehyde. Der Ablauf der Desorptionskolonne enthielt 15,4 Gew.-% Acrylsäure.

[0094] Dieser wurde mit einer Temperatur von 25°C in einer Menge von 3 l/h zwischen dem fünften und sechsten Boden (vom Verdampfer aus gezählt) in eine 20 Glockenböden umfassende, luftdurchströmte Rektifikationskolonne geleitet.

[0095] Die Rektifikationskolonne wurde mit einer Sumpftemperatur von 160°C und einem Sumpfdruck von 130 mbar sowie einem Kopfdruck von 80 mbar betrieben. Zwischen dem fünfzehnten und sechzehnten Boden (vom Verdampfer aus gezählt) wurden über Seitenabzug pro Stunde 1500 ml Acrylsäure flüssig in einer Reinheit von 99,7 Gew.-% kontinuierlich entnommen, wobei unmittelbar unterhalb des Seitenabzugs 970 ml/h der ausgeschleusten Acrylsäure wieder der Kolonne zugeführt wurden. Das dampfförmige Kopfprodukt wurde kondensiert (600 ml/h), mit 100 ml/h einer Lösung von Phenothiazin (5 g/l) und Hydrochinonmonomethylether (2 g/l) in Acrylsäure versetzt und bis auf 60 ml/h oberhalb des obersten Kolonnenbodens wieder in die Rektifikationskolonne zurückgeführt.

[0096] Das ausgeschleuste Kopfprodukt (60 ml/h) wurde wieder dem Ablauf der Absorptionskolonne zugegeben.

[0097] Ein Teil des stabilisatorhaltigen Kolonnensumpfes wurde entnommen und teilweise, nach Abkühlung, als Absorptionsmittel in der vorhergehenden Absorption verwendet, der Rest wurde ausgeschleust.

[0098] Die Betriebsdauer der Rektifikationskolonne betrug mindestens 700 Stunden. Der Verdampfer war nur leicht belegt.

## Beispiel 3 (Vergleich)

[0099] Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren. Die Stabilisierung erfolgte mit 100 ml/h einer Lösung von 7 g/l Phenothiazin in Acrylsäure. Die Destillation mußte nach 400 Stunden Betriebsdauer wegen Polymerisatbildung im Verstärkerteil und starkem Fouling im Abtriebsteil der Kolonne abgebrochen werden. Der Verdampfer war stark belegt.

## Beispiel 4 (Vergleich)

[0100] Es wurde wie in Bsp. 2 verfahren. Die Stabilisierung erfolgte mit 100 ml/h einer Lösung von 5 g/l Phenothiazin, 1 g/l Hydrochinonmonomethylether und 1 g/l 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl in Acrylsäure.

[0101] Die Destillation mußte nach ca. 500 Stunden Betriebsdauer wegen Polymerisatbildung im Verstärkerteil und der Bildung eines schwarzen Belags im Abtriebsteil der Kolonne abgebrochen werden. Der Verdampfer war stark belegt.

## Beispiel 5 (Vergleich)

[0102] Es wurde wie in Bsp. 2 verfahren. Die Stabilisierung erfolgte mit 100 ml/h einer Lösung von 6 g/l Phenothiazin

und 1 g/l 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl in Acrylsäure.

[0103] Die Destillation mußte nach ca. 450 Stunden Betriebsdauer wegen Polymerisatbildung im Verstärkerteil und der Bildung eines schwarzen Belags im Abtriebsteil der Kolonne abgebrochen werden. Der Verdampf er war stark be-

5

#### Beispiel 6

[0104] Es wurde wie in Bsp. 2 verfahren. Die Stabilisierung erfolgte mit 100 ml/h einer Lösung von 5 g/l Phenothiazin, 2 g/l Hydrochinonmonomethylether und 0,1 g/l Mangandiacetat (2% bezogen auf Phenothiazin) in Acrylsäure.

10 [0105] Nach ca. 700 Stunden Betriebsdauer zeigten weder Kolonne noch Verdampfer Anzeichen von Polymerisatbildung.

#### Beispiel 7

15 [0106] Es wurde wie in Bsp. 2 verfahren, jedoch wurden dem Zulauf der Rektifikationskolonne 2000 ppm Aceton zugesetzt.

[0107] Nach ca. 700 Stunden Betriebsdauer zeigten weder Kolonne noch Verdampfer Anzeichen von Polymerisatbildung.

20 [0108] Dieses Beispiel zeigt, daß bei erfindungsgemäßer Stabilisierung der Gehalt an Aceton und Aldehyden keinen Einfluß auf die Polymerisatbildung hat.

#### Patentansprüche

25 1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation mindestens eines C<sub>3</sub>-Vorläufers mit molekularem Sauerstoff wobei man das entstehende, Acrylsäure enthaltende Produktgasgemisch abkühlt und in der Folge entweder einer fraktionierenden Kondensation oder einem Rektifikationsprozeß unterwirft, **dadurch gekennzeichnet**, daß man im Kolonnenkopf oder im Bereich des Kolonnenkopfes der Rektifikations- beziehungsweise Kondensationskolonne(n) Phenothiazin und mindestens eine phenolische Verbindung ein-

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich zu Phenothiazin und mindestens einer phenolischen Verbindung mindestens ein Metallsalz einbringt.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das heiße, Acrylsäure enthaltende Produktgasgemisch nach Abkühlung in einen Absorptionsprozeß und die so erhaltene Acrylsäure enthaltende Flüssigkeit rektifiziert wird.

35 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem Absorptionsprozeß erhaltene Acrylsäure enthaltende Lösung einem Desorptionsprozeß unterworfen wird und die so erhaltene Acrylsäure enthaltende Flüssigkeit rektifiziert wird.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Quench und/oder Absorptionsmittel ein Gemisch aus Diphenylether und Biphenyl verwendet wird.

40 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch zusätzlich 0,1 bis 25 Gew.-% eines ortho-Phthalsäureesters enthält.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als phenolische Verbindung mindestens ein Mitglied der Gruppe bestehend aus Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2,6-di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-Methylhydrochinon und 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als phenolische Verbindung Hydrochinonmonomethylether verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stabilisatormenge so wählt, daß die Phenothiazin-Konzentration in der isolierten Acrylsäure 50- 1000 Gew. ppm und die Konzentration an der phenolischen Komponente 10-1000 Gew. ppm beträgt.

50 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallsalz mindestens eine Mangan-, Cer- oder Kupferverbindung verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallsalz mindestens eine Verbindung der Gruppe bestehend aus Manganacetat, Ceracetat, Kupferacetat, Kupferdimethyldithiocarbamat, Kupferdiethyldithiocarbamat, Kupferdi-tert.-Butyldithiocarbamat und Kupfersalicylat verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallsalz Manganacetat verwendet wird.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in Abwesenheit einer N-Oxylverbindung durchgeführt wird.

60

65



## Preparation of acrylic acid

The present invention relates to a process for the preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed gas-phase partial oxidation of at least one C<sub>3</sub>-precursor with molecular oxygen, the resulting acrylic acid-containing product gas mixture being cooled and subsequently being subjected either to a fractional condensation or to a rectification process.

Owing to its acid function and the very reactive double bond, acrylic acid is a useful monomer which is used, for example, in the preparation of acrylates, superabsorbers or polymer dispersions, which are employed, for example, as adhesives or coating dispersions.

Acrylic acid is obtainable, inter alia, by heterogeneously catalyzed gas-phase partial oxidation of C<sub>3</sub>-precursors of acrylic acid with molecular oxygen over solid-state catalysts at elevated temperatures. The term "C<sub>3</sub>-precursor" of acrylic acid includes those chemical compounds which are formally obtainable by reduction of acrylic acid. Known C<sub>3</sub>-precursors of acrylic acid are, for example, propane, propene and acrolein. However, compounds such as propionaldehyde and propionic acid are also among the C<sub>3</sub>-precursors. Starting from them, the heterogeneously catalyzed gas-phase partial oxidation with molecular oxygen involves at least partial oxidative dehydrogenation.

In the novel heterogeneously catalyzed gas-phase partial oxidations, at least one of said C<sub>3</sub>-precursors of acrylic acid, as a rule diluted with inert gases, e.g. nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and/or steam, is mixed with molecular oxygen and passed at elevated temperatures and, if required, superatmospheric pressure over transition metal mixed oxide catalysts and oxidatively converted into an acrylic acid-containing product gas mixture.

Absorption of acrylic acid in high-boiling solvents is described, for example, in German laid-open application DE-OS 2,241,714 and DE-A1 43 08 087. German laid-open application DE-OS 2,241,714 describes the use of esters of aliphatic or aromatic mono- or dicarboxylic acids which have a melting point of less than 30°C and a boiling point of more than 160°C at atmospheric pressure.

DE-A1 43 08 087 recommends the use of a high-boiling mixture of from 0.1 to 25% by weight of dimethyl orthophthalate, based on a mixture consisting of from 70 to 75% by weight of diphenyl ether

and from 25 to 30% by weight of biphenyl, for separating acrylic acid from reaction gases of the catalytic oxidation by countercurrent absorption.

- 5 The processes essentially comprise substantially absorbing the acrylic acid contained in the reaction gas mixture and the condensable byproducts in the solvent or solvent mixture, for which purpose a countercurrent absorption is preferably used, then partially stripping the low-boiling components, for example
- 10 low-boiling aldehydes, such as acetaldehyde, propionaldehyde or acrolein, acetone, acetic acid or propionic acid, for which a countercurrent desorption is preferably used, and finally separating the acrylic acid from the solvent by distillation.
- 15 In the above applications, phenothiazine is recommended as a stabilizer.

The disadvantage of the processes described is that polymer formation occurs during the separation of the acrylic acid and

20 greatly limits the operating time of the separation apparatuses, that is the columns and evaporators, owing to the formation of deposits.

It is generally known that acrylic acid polymerizes very readily,

25 particularly under the action of heat. This spontaneous polymerization is highly exothermic and extremely dangerous (cf. for example Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Ed, 1999 Electronic Release, Section: Acrylic Acid and Derivatives). For example, local overheating should be avoided

30 even during melting of acrylic acid (melting point 13.5°C).

Especially in the preparation and the distillative purification, acrylic acid is exposed to temperatures which can readily trigger an undesired polymerization. This polymer formation then leads to

35 coating of the heat exchanger surfaces and column trays, i.e. fouling, and to blockage of pipes, pumps, valves, etc. (EP-A 522 709, page 2, lines 9-18; US 5 171 888, column 1, lines 19-38).

This results in expensive shutdowns and complicated cleaning

40 operations, for example boiling with basic solutions which subsequently have to be disposed of by an expensive procedure, as described in DE-A 195 36 179.

In EP-A 1 041 062, an attempt is made to prevent the formation of

45 polymer during the distillative purification by ensuring that the acrylic acid-containing mixture to be purified contains not more

than 2000 ppm, based on acrylic acid, of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-aldehydes and acetone.

The use of various inhibitors or inhibitor systems is generally proposed for reducing the polymerization.

Inter alia, N-oxyl compounds (e.g.  
4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl,  
4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl,  
10 4-acetoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl,  
2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl,  
4,4',4''-tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl) phosphite or  
3-oxo-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin-N-oxyl), aromatic amines  
(e.g. derivatives of diphenylamine or phenothiazine), phenols  
15 (e.g. hydroquinone or hydroquinone monomethyl ether) or mixtures  
of nitroxyl radicals and dihetero-substituted benzene derivatives  
having at least one transferable hydrogen atom, of N-oxyl  
compounds, phenols and phenothiazine or of phenothiazine and  
sterically hindered amines (cf. for example EP-A 620 206, EP-A  
20 765 856 and literature cited therein) are particularly  
recommended.

It is an object of the present invention to provide a simple and economical process for the preparation of acrylic acid having  
25 reduced polymerization problems.

We have found that this object is achieved by a process for the preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed gas-phase partial oxidation of at least one C<sub>3</sub>-precursor with  
30 molecular oxygen, the resulting acrylic acid-containing product gas mixture being cooled and subsequently being subjected either to a fractional condensation or to a rectification process, when phenothiazine and at least one phenolic compound are introduced at the top or in the region of the top of the rectification or  
35 condensation column(s).

Stability tests (cf. Example 1, Table 1) confirmed the particular effectiveness of the recommended known mixtures of N-oxyl compounds, phenothiazine and/or phenols in the case of the  
40 stabilization of pure acrylic acid.

Surprisingly, however, other results were obtained in the continuously operated purification of acrylic acid from a high-boiling solvent mixture (see Example 2). The stabilizer  
45 mixture comprising hydroquinone monomethyl ether and phenothiazine, which is only moderately effective in the steady-state stability test (Example 1), gave the best results.

This is all the more surprising since it is generally known that hydroquinone monomethyl ether would be effective as a polymerization inhibitor only at room temperature and only in the presence of oxygen (Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 23 (1985), 1505-1515).

In comparison, 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl is not effective in the steady-state stability test in continuous operation (cf. Example 4).

10

This effect is further amplified by an optional addition of at least one metal salt.

The novel process is carried out in general as follows:

15

The product gas mixture is obtainable in a manner known per se by a heterogeneously catalyzed gas-phase partial oxidation of at least one C<sub>3</sub>-precursor of acrylic acid with molecular oxygen at elevated temperatures.

20

For this purpose, in the preparation of acrylic acid, the starting gas is as a rule diluted with gases which are inert under the chosen reaction conditions, e.g. nitrogen (N<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub>, saturated C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-hydrocarbons and/or steam, is mixed with molecular oxygen (O<sub>2</sub>) or an oxygen-containing gas and passes at elevated temperatures (usually from 200 to 450°C) and, if required, superatmospheric pressure over solid transition metal (e.g. Mo- and V- or Mo-, W-, Bi- and Fe-containing) mixed oxide catalysts and converted oxidatively into acrylic acid. These reactions can be carried out in one or more stages.

Preferably, the product gas mixture used according to the invention is obtained from the partial oxidation of propane or propene and/or acrolein.

35

The hot product gas mixture is as a rule at a temperature from 200 to 400°C and can be cooled in a manner known per se to a temperature of from 100 to 180°C. The cooling can be carried out partly or completely indirectly, for example using tube-bundle or plate-type heat exchangers with a suitable cooling medium, but is mainly effected as a rule by direct cooling using a high-boiling liquid in a quench, which, if required, may be preceded by a prequench.

The temperature of the quench liquid is usually from 70 to 200°C, frequently from 100 to 150°C.

5

Suitable cooling media in heat exchangers for indirect cooling or for recooling the quench liquid are air in the case of corresponding air coolers and cooling liquids, in particular water, in the case of other cooling apparatuses.

5

All apparatuses known for this purpose in the prior art (for example spray coolers, Venturi scrubbers, bubble columns and other apparatuses having sprayed surfaces) may be used as the quench apparatus, with Venturi scrubbers or spray coolers

10 preferably being used.

The high-boiling liquid used may be, at least in some cases, a discharge of the rectification process which contains high-boiling substances, if necessary after distillation (see 15 below), or a conventional absorbent for separating acrylic acid from the product gas mixture. The latter may be, for example, tri(n-butyl) phosphate (US 4 219 389) or a mixture of diphenyl ether and biphenyl (cf. for example German patent 2,136,396), for example in a weight ratio of from 10:90 to 90:10, or a mixture to 20 which from 0.1 to 25% by weight of at least one orthophthalic ester, e.g. dimethyl orthophthalate, diethyl orthophthalate or dibutyl orthophthalate, have also been added, or water.

Here, high-boiling means boiling higher than acrylic acid, i.e. 25 boiling at higher than 141°C, preferably at least at 151°C, under atmospheric pressure.

The acrylic acid-containing liquid thus obtained is rectified, i.e. fed to a rectification process which comprises at least one 30 rectification column.

In this rectification process, the acrylic acid contained in the liquid is substantially separated, as a medium boiler, from higher- and lower-boiling components.

35

The higher-boiling components (high boilers) substantially comprise the abovementioned high-boiling liquid and the components which have a boiling point above that of the medium boilers, for example above 151°C, in particular above 141°C, under 40 atmospheric pressure. These may be, for example, polymeric acrylic acid, Michael adducts of acrylic acid, such as di-, tri- and tetraacrylic acid, etc., higher mono- and dicarboxylic acids and their anhydrides and stabilizers, and of course also lower-boiling components which have been incompletely separated

45 off.

## 6

The lower-boiling components (low boiler fraction, dilute acid solution) substantially comprise those components which have a boiling point below that of the medium boiler fraction, for example at from about 30 to 120°C, in particular from 30 to 131°C, under atmospheric pressure. Of course, components incompletely separated off and outside this temperature range and those which were washed out with the water contained are also present. This low boiler fraction can be partly recycled to the top of the column and partly discharged, or completely discharged. As a rule, it comprises

	80 - 95% by weight	of water
15	5 - 15% by weight	of acetic acid
	1 - 5% by weight	of acrylic acid
	0.05 - 1% by weight	of aldehydes (acrolein, formaldehyde)

20

The uncondensable components of the product gas mixture, i.e. those having a boiling point below about 30°C under atmospheric pressure, and, for example, those which are stripped out by the gaseous components, for example nitrogen, oxygen, propane, propene or carbon monoxide, carbon dioxide, etc., can be discharged, for example at the top of the column or via a quench system, or, if necessary after purification, recycled at least partly as recycle gas into the gas-phase oxidation, unless they were substantially removed in the absorption step (see above).

30

If the acrylic acid is fed in gaseous form to the rectification column, the temperature in the bottom of the column is typically from 90 to 130°C, while the top temperature depends on the method of discharge of the low boilers. If this separation is effected by a side take-off, said temperature is normally from 15 to 70°C, frequently from 20 to 50°C. If the separation is effected by a quench, which can be operated, for example, using dilute acid solution, said temperature is as a rule 50 - 90°C, preferably 60 - 80°C.

40

The temperature at which the crude acrylic acid is removed in the side take-off is generally from 80 to 110°C.

The temperature at which the dilute acid solution is recycled into the column is as a rule from 25 to 35°C.

45



The rectification column, which in this case is operated as a fractional condensation, as described, for example, in the German application having the application number 100 53 086.9 or DE-A 197 40 253, is operated, for example, at a pressure of from 500 to 1200 hPa, preferably from 800 to 1100 hPa, particularly preferably at atmospheric pressure.

If, on the other hand, the acrylic acid is dissolved in an absorbent before being fed to the rectification column, the distillative isolation of the acrylic acid is preferably carried out as follows:

The feed generally contains acrylic acid in an amount of from 5 to 30%, preferably from 10 to 20%, by weight.

In principle, all columns containing internals having separation activity are suitable as rectification columns. Suitable column internals are all conventional internals, in particular trays, stacked packings and/or dumped packings. Among the trays, bubble trays, sieve trays, valve trays, Thormann trays and/or dual-flow trays or any desired combinations thereof are preferred.

Preferably, the rectification is carried out in a tray column having, for example, from 25 to 50, preferably from 30 to 40, trays, with external circulation evaporators, the feed generally being located in the lower fourth of the column.

The acrylic acid is discharged in liquid form via a side take-off in the upper half of the column. The low boilers still present (e.g. water, acetic acid) are separated off in gaseous form via the top of the column and condensed, it being possible to recycle a part of the condensate as reflux into the column.

The distillative isolation of the acrylic acid is preferably effected under reduced pressure. Expediently, a top pressure of not more than 500 hPa, usually 10 - 200 hPa, preferably 10 - 100 hPa, is employed. In a corresponding manner, the associated temperatures in the bottom of the column are as a rule 100 - 230°C and those at the top of the column 30 - 80°C.

In order to support the separation process and for stabilization, an oxygen-containing gas, preferably air, can flow through the rectification column.

The crude acrylic acid taken off as a medium boiler fraction substantially comprising the components which, under atmospheric pressure, have a boiling point of, for example, from 120 to 160°C,

in particular in the range of  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  around that of the desired product acrylic acid, i.e. from about  $131$  to  $151^{\circ}\text{C}$ , is either directly esterified or is fed to a crystallization stage for further purification, so that column and crystallization stage

- 5 together constitute the purification process, in this case the resulting mother liquor advantageously being recycled to the column as a reflux, preferably below the take-off of the medium boiler fraction.
- 10 Such crude acrylic acid taken off as a medium boiler contains as a rule, in addition to acrylic acid, also
- |    |                             |   |
|----|-----------------------------|---|
|    | from 0.1 to 2% by weight    | of lower carboxylic acids, for example acetic acid  |
| 15 | from 0.5 to 5% by weight    | of water  |
|    | from 0.05 to 1% by weight   | of low molecular weight carbonyl compounds, e.g. furfural, formaldehyde, acrolein, acetaldehyde, propionaldehyde, acetone |
| 20 | from 0.01 to 1% by weight   | of maleic acid and/or its anhydride   |
|    | from 1 to 500 ppm by weight | of stabilizer,  |
| 25 |                             |   |
- based in each case on the weight of the crude acrylic acid.

The crystallization is carried out as a rule without addition of a solvent, in particular without addition of an organic solvent.

- 30 The crystallization method to be used is not subject to any restrictions. The crystallization can be carried out continuously or batchwise, in one or more stages, to virtually any desired purity. If required, water may be added to the crude acrylic acid to be purified by crystallization prior to a crystallization (up
- 35 to 10% by weight or more, preferably up to 5% by weight, based on the amount of acrylic acid present). Such an addition facilitates the removal of lower carboxylic acid contained as a byproduct in the crude acrylic acid, e.g. acetic acid, since, in the presence of water, this is incorporated to a smaller extent into the
- 40 acrylic acid crystals. In addition, the presence of water reduces the tendency to encrustation in the crystallizer.

The pure acrylic acid thus obtained contains, as a rule, substantially less of the impurities stated above for the crude

45 acrylic acid, for example up to 2000 ppm by weight in total.

The column is stabilized by adding a stabilizer solution in a suitable solvent in the region of the top of the column.

Here, this comprises the addition of the stabilizer solution in said reflux or directly into the column. The stream provided with stabilizer solution or the direct feeding of the stabilizer solution into the column is introduced into the region of the top of the column, which comprises, for example, the region of the upper fourth of the theoretical plates, preferably the upper 20%, particularly preferably the upper 15%. Furthermore, the region of the top of the column may also mean a cooling apparatus, for example a quench or condenser, for cooling the low boilers, into which stabilizer solution can likewise be metered, and of course also the top of the column itself.

The stabilizer solution can be added at one point or at a plurality of points in the region of the top of the column, it being possible for the composition of the stabilizer solution fed in at the different points of the column to be identical or different.

Stabilizers are understood as meaning those compounds which retard and/or inhibit the polymerization of acrylic acid or methacrylic acid. These may be, for example, inhibitors.

According to the invention, the stabilization is effected using phenothiazine and at least one phenolic component.

The phenolic component may be, for example, an alkylphenol, for example 2-tert-butyl-4-methylphenol, 6-tert-butyl-2,4-dimethylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-methylhydroquinone or 2,2'-methylene-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), a hydroxyphenol, for example hydroquinone, pyrocatechol or benzoquinone, an aminophenol, e.g. para-aminophenol, a nitrosophenol, e.g. para-nitrosophenol, or a methoxyphenol, for example 4-methoxyphenol or mono- or di-tert-butyl-4-methoxyphenol. 4-Methoxyphenol (hydroquinone monomethyl ether) is preferably used.

For example, the following compounds may furthermore be used as phenolic components:

o-, m- or p-cresol (methylphenol), 2,5-di-tert-butylhydroquinone, 2,5-di-tert-amylhydroquinone, 2-tert-butylphenol, 4-tert-butylphenol, 2,4-di-tert-butylphenol, 2-methyl-4-tert-butylphenol, 4-tert-butyl-2,6-dimethylphenol, 2- or 4-(1'-phenyleth-1'-yl)-

## 10

- phenol, 2-(1'-methylcyclohex-1'-yl)-4,6-dimethylphenol, 2-tert-butyl-6-methylphenol, 2,4,6-tris-tert-butylphenol, 2,6-di-tert-butyl-p-cresol, 2,6-di-tert-butylphenol, 2,4-di-tert-butylphenol, 4-tert-butylphenol, nonylphenol-
- 5 [11066-49-2], octylphenol[140-66-9], 2,6-dimethylphenol, bisphenol A, bisphenol F, bisphenol B, bisphenol S, bisphenol C, 3,3', 5,5'-tetrabromobisphenol A, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-anisole, Koresin® from BASF AG, methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate, 4-tert-butylpyrocatechol, 2-hydroxybenzyl
- 10 alcohol, 2-methoxy-4-methylphenol, 2,3,6-trimethylphenol, 2,4,5-trimethylphenol, 2,4,6-trimethylphenol, 2-isopropylphenol, 4-isopropylphenol, 6-isopropyl-m-cresol, 4-tert-butylpyro-catechol, n-octadecyl  $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate, 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)-
- 15 butane, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzyl)benzene, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyloxyethylisocyanurate, 1,3,5-tris(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert-butylbenzyl) isocyanurate, pentaerythrityl
- 20 tetrakis[ $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate], 2,6-di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 6-sec-butyl-2,4-dinitrophenol, Irganox® 245, 259, 565, 1141, 1192, 1222, 1330, 1425 and MD1024 from Ciba Spezialitätenchemie, octadecyl 3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate, hexadecyl
- 25 3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate, octyl 3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate, 3-thia-1,5-pentanediol bis[(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxy-phenyl)propionate], 4,8-dioxa-1,11-undecanol bis[(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate], 1,7-heptanediaminebis-
- 30 [3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionamide], 3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionic acid hydrazide, 3-(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propionic acid hydrazide, bis(3-tert-butyl-5-ethyl-2-hydroxyphen-1-yl)methane, bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphen-1-yl)methane,
- 35 bis[3-(1'-methylcyclohex-1'-yl)-5-methyl-2-hydroxyphen-1-yl]-methane, bis(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylphen-1-yl)methane, 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphen-1-yl)ethane, bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphen-1-yl) sulfide, bis(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylphen-1-yl) sulfide,
- 40 1,1-bis(3,4-dimethyl-2-hydroxyphen-1-yl)-2-methylpropane, 1,1-bis(5-tert-butyl-3-methyl-2-hydroxyphen-1-yl)butane, 1,3,5-tris[1'-(3'',5''-di-tert-butyl-4''-hydroxyphen-1''-yl)-meth-1'-yl]-2,4,6-trimethylbenzene, 1,1,4-tris(5'-tert-butyl-4'-hydroxy-2'-methylphen-1'-yl)butane, 2-methoxyphenol (guajacol
- 45 pyrocatechol monomethyl ether), 2-ethoxyphenol, 2-isopropoxyphenol, 4-ethoxyphenol, 4-butoxyphenol, hydroquinone monobenzyl ether, p-phenoxyphenol, 4,4'-oxydiphenyl,

## 11

- 3,4-methylenedioxydiphenol (sesamol), 3,4-dimethylphenol, 3-hydroxy-4-methoxybenzyl alcohol, 2,5-dimethoxy-4-hydroxybenzyl alcohol (syringa alcohol), 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (vanillin), 4-hydroxy-3-ethoxybenzaldehyde (ethylvanillin), 5 3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde (isovanillin), 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanone (acetovanillone), eugenol, isoeugenol, dihydroeugenol, 2,5-di-tert-butylhydroquinone, 2-methyl-p-hydroquinone, 2,3-dimethylhydroquinone, trimethylhydroquinone, 4-methylpyrocatechol, tert-butylhydroquinone, 3-methylpyro- 10 catechol, p-nitroso-o-cresol, and tocopherols, e.g.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - and  $\epsilon$ -tocopherol, tocopherol,  $\alpha$ -tocopherolhydroquinone, and 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran (2,2-dimethyl-7-hydroxycoumaran).

- 15 Phenothiazine and the phenolic component can be metered in together as a mixture or separately from one another, preferably as solutions.

- The amount of stabilizer is chosen so that the phenothiazine 20 concentration in the acrylic acid isolated is 50 - 1000, preferably 100 - 600, ppm by weight and the concentration of the phenolic component is 10 - 1000, preferably 50 - 500, ppm by weight.

- 25 Suitable solvents are both components contained in the system and components foreign to the system, preferably those contained in the system. For example, the stabilizers can be dissolved in acrylic acid, water, aqueous acrylic acid solution or the dilute acid solution obtained, preferably in acrylic acid or dilute acid 30 solution.

The concentration of the solution in a suitable solvent is 0.1 - 1% by weight in the case of phenothiazine and 0.01 - 1% by weight in the case of the phenolic components.

- 35 Optionally, at least one metal salt may also be added as a stabilizer. This may comprise, for example, a manganese, cerium or copper salt, preferably manganese acetate, cerium acetate, copper acetate, copper dimethyldithiocarbamate, copper 40 diethyldithiocarbamate, copper dibutyldithiocarbamate and/or copper salicylate. Manganese acetate is particularly preferred.

Other suitable metal salts are nickel and chromium salts.

- 45 Suitable anions of the metal salts are acetates, dithiocarbamates and salicylates and furthermore the sulfates of said metals.

## 12

The metal salt can be dissolved in a suitable solvent from among those mentioned above and can be metered in together or separately in the region of the top of the column.

- 5 The metal salt can be added at any desired point in the total column, for example below the acrylic acid take-off and/or at the top of the column.

The metal salt is generally added in an amount of from 0.5 to 30, preferably from 1 to 20, particularly preferably from 1 to 10, % by weight, based on the added amount of phenothiazine.

- 10 The metal salt is added in a suitable solvent from among those mentioned above, preferably in water, dilute acid solution, aqueous acrylic acid or acrylic acid. The concentration in the solution is as a rule from 0.01 to 0.5, preferably 0.05 to 0.1, % by weight.

- The novel process is carried out in the absence of N-oxyl compounds, i.e. those compounds which have at least one >N-Ogroup, e.g. the N-oxyl compounds mentioned at the outset. This means that no N-oxyl compounds are detectable in the rectification column.

- 20 In a preferred embodiment using one of said absorbents as a high-boiling liquid in the quench, cooled, acrylic acid-containing reaction gas mixture is subjected to an absorption process with the high-boiling liquid. This absorption process can be carried out both cocurrently and countercurrently, preferably countercurrently.

- The apparatuses known per se, as described, for example, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (6<sup>th</sup> Ed, 1999 Electronic Release. Section: Absorption), for example columns having bubble trays, Thormann trays, valve trays or sieve trays or having stacked or dumped packings and/or beds, Venturi scrubbers or film scrubbers are suitable for such an absorption process, tray columns preferably being used.

- 35 The absorption process is generally carried out at a top temperature of from 15 to 50°C and a bottom temperature of from 120 to 180°C.

- Since uncondensable components are separated off via the top in the absorption process, they no longer enter the downstream rectification process so that they occur there only in a minor



amount, if at all.

In a further preferred embodiment, the acrylic acid-containing, liquid discharge of the absorption process is additionally  
5 subjected to a desorption process in which low boilers, such as low-boiling aldehydes, such as acetaldehyde, propionaldehyde or acrolein, acetone, acetic acid or propionic acid, are at least partly separated off. As a rule, the total content of lower aldehydes and acetone after the desorption is not more than  
10 10000, preferably not more than 5000, ppm by weight.

For this purpose, the acrylic acid-containing solution is treated with a gas cocurrently or countercurrently, preferably countercurrently, relative to the desorption of the low boilers.

15 The gas used for this purpose may be a gas which is inert under the reaction conditions.

The desorption can be carried out in the presence or absence of  
20 oxygen ( $O_2$ ). If it is carried out in the presence of oxygen, it is possible to use an oxygen-containing gas in which the oxygen is, if required, diluted with an inert gas, such as carbon dioxide ( $CO_2$ ), nitrogen ( $N_2$ ) or noble gases, e.g. helium or argon, or mixtures thereof. Nitrogen is preferably used for the dilution.

25 The oxygen content of the oxygen-containing gas may be from 1 to 100, preferably from 2 to 80, particularly preferably from 5 to 50, and in particular from 10 to 30, % by volume.

30 In a preferred embodiment, the oxygen-containing gas used is air.

If the process is carried out in the absence of oxygen, any desired gases from among the abovementioned inert gases may be used individually or as a mixture, but the process is preferably  
35 carried out in the presence of an oxygen-containing gas.

The apparatuses known per se, as described, for example, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (6th Ed, 1999 Electronic Release. Section: Absorption), for example columns having bubble trays, Thormann trays, valve trays or sieve trays  
40 or having stacked or dumped packings and/or beds, Venturi scrubbers, film scrubbers, stripping or flash apparatuses, are suitable for such a desorption process, tray columns, or stripping or flash apparatuses preferably being used.

45 In a further preferred embodiment, a discharge of the rectification process which contains high-boiling substances,

e.g. the high boilers, is subjected to a cleavage reaction.

For this purpose, the high boilers separated off in the rectification process are subjected to a thermal and/or catalytic  
5 cleavage, as described, for example, in US 4 317 926, DE-C2 240 72 36 and US 3 086 046 and in WO 00/53560, the oligomeric acrylic acids being cleaved in a known manner to give acrylic acid. The cleavage products are advantageously recycled to the rectification process.

10 Oligomeric acrylic acids are Michael adducts of acrylic acid, possibly with acrylic acid polymers formed by multiple polymerization with themselves and not by free radical polymerization.

15 Polymers form by a substantially free radical polymerization with formation of carbon-carbon linkages. These products are as a rule not cleavable.

20 The products cleaved in such a cleavage, for example according to WO 00/53560 and the literature cited therein, can be introduced into the novel process at any desired points, preferably into the rectification process, particularly preferably there together with the feed into the rectification column.

25 The stream fed to the cleavage stage can be subjected to a thermal treatment for cleavage of the oligomers present, if required with addition of acidic catalyst. For example, sulfuric acid, organic sulfonic acids, e.g. para-toluenesulfonic acid,  
30 methanesulfonic acid, trifluoromethanesulfonic acid, xylenesulfonic acid or dodecylbenzenesulfonic acid, acid ion exchangers or acidic metal oxides, are suitable as acidic catalysts for this purpose.

35 The temperature in the cleavage is in general from 100 to 220°C, preferably from 120 to 200°C, particularly preferably from 140 to 180°C, in particular from 150 to 180°C.

The removal of the low boilers can be supported by passing  
40 through a gas stream which is substantially inert under the reaction conditions (stripping), e.g. nitrogen, steam or an oxygen-containing gas, e.g. air.

The remaining residue can, for example, be partially discharged,  
45 distilled or subjected to cleavage again.

## 15

In a further preferred embodiment, a discharge of the rectification process which contains high-boiling substances, in particular one which contains one of said absorbents, is subjected to a distillation. This discharge is particularly preferably subjected to a distillation as described in the contemporary application with the German application number 100 64 642.5 and the title "Preparation of (meth)acrylic acid" of BASF AG with the same date of filing as the present application.

10 For this purpose, the discharge is passed into a distillation apparatus and a low boiler stream which, in addition to acrylic acid and/or the absorbent present, may also contain further components, for example diacrylic acid or stabilizer, is removed in gaseous form from said apparatus.

15 If necessary after condensation and if required further cooling, this low boiler stream can be fed to the working-up process at any desired points, for example to the quench, absorption or rectification process, preferably to the quench or absorption process, particularly preferably to the absorption process.

20 Suitable distillation apparatuses are all distillation apparatuses known to a person skilled in the art, for example circulation evaporators, thin-film evaporators, falling-film evaporators, wiping-blade evaporators, if necessary with attached rectification columns in each case, and stripping columns.

It is also possible to apply a stripping stream, for example with nitrogen or an oxygen-containing gas, preferably with air.

30 The distillation apparatus can be operated at from 80 to 350°C, preferably from 100 to 280°C, particularly preferably from 120 to 200°C, in particular from 130 to 200°C, and, independently thereof, at from 5 to 2000, preferably from 5 to 1200, particularly preferably from 20 to 500, very particularly preferably from 50 to 400, in particular from 50 to 300, hPa.

The examples which follow illustrate the novel process.

40 Example 1

The stabilizers shown in Table 1 were dissolved in stabilizer-free acrylic acid (2 x distilled) and 20 ml of the solution was stored at 120°C under air in a closed 50 ml test vessel which was completely immersed in a heating bath. The time until polymerization occurred (induction period) was determined.

Table 1:

5	Stabilizer	Amount (ppm by weight)	Induction period [min]
	MEHQ	60	43
	PTZ	60	204
	HT	60	195
	MEHQ/HT	30/30	200
10	PTZ/HT	30/30	165
	PTZ/MEHQ	30/30	125
	PTZ/MEHQ/HT	20/20/20	255

MEHQ: hydroquinone monomethyl ether

PTZ: phenothiazine

15 HT: 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl

#### Example 2

An acrylic acid-containing reaction mixture was produced by catalytic gas-phase oxidation of propene or acrolein according to DE-A 43 02 991. 2.2 m<sup>3</sup> (S.T.P.) /h of this reaction mixture were cooled to 170°C in a gas cooler (quench) by spraying in a coolant mixture which was taken from the bottom of the rectification column (see below) and comprised 58.8% by weight of diphenyl ether, 21.2% by weight of biphenyl and 20% by weight of dimethyl o-phthalate. These reaction gases cooled to 170°C were passed into a bubble tray column having 27 trays, below the first tray, and were exposed to 3 l/h of the countercurrent absorbent likewise composed of 58.8% by weight of diphenyl ether, 21.2% by weight of biphenyl and 20% by weight of dimethyl o-phthalate and added at the top of the column at a temperature of 45°C. The discharge of the absorption column was heated indirectly to 105°C in a heat exchanger and added at the top of a desorption column which was in the form of a bubble tray column having 20 trays. In the desorption column, components with a low boiling point compared with acrylic acid, e.g. acetic acid and aldehydes, were substantially removed from the mixture by stripping with nitrogen (400 l/h, countercurrent), and the remaining content comprised 0.2% by weight of acetic acid and 0.15% by weight of aldehydes. The discharge of the desorption column contained 15.4% by weight of acrylic acid.

This was passed, at 25°C and in an amount of 3 l/h, between the fifth and sixth trays (counted from the evaporator) into a rectification column which comprised 20 bubble trays and through which air flowed.

17

The rectification column was operated at a bottom temperature of 160°C, and a bottom pressure of 130 mbar and a top pressure of 80 mbar. 1500 ml of liquid acrylic acid having a purity of 99.7% by weight were removed continuously per hour via a side take-off between the fifteenth and sixteenth trays (counted from the evaporator), 970 ml/h of the discharged acrylic acid being recycled to the column, directly below the side take-off. The top product in vapor form was condensed (600 ml/h), mixed with 100 ml/h of a solution of phenothiazine (5 g/l) and hydroquinone monomethyl ether (2 g/l) in acrylic acid and, except for 60 ml/h, was recycled to the rectification column, above the uppermost column tray.

The top product discharged (60 ml/h) was added again to the discharge of the absorption column.

A part of the stabilizer-containing bottom product of the column was removed, and some of it, after cooling, was used as an absorbent in the preceding absorption and the remainder was discharged.

The duration of operation of the rectification column was at least 700 hours. The evaporator was only slightly coated.

#### 25 Example 3 (comparison)

The procedure was as in Example 2. The stabilization was effected using 100 ml/h of a solution of 7 g/l of phenothiazine in acrylic acid.

The distillation had to be stopped after an operating time of 400 hours owing to polymer formation in the rectifying section and considerable fouling in the stripping section of the column. The evaporator was thickly coated.

#### Example 4 (comparison)

The procedure was as in Example 2. The stabilization was effected using 100 ml/h of a solution of 5 g/l of phenothiazine, 1 g/l of hydroquinone monomethyl ether and 1 g/l of 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl in acrylic acid.

The distillation had to be stopped after an operating time of about 500 hours owing to polymer formation in the rectifying section and the formation of a black coating in the stripping section of the column. The evaporator was thickly coated.

## Example 5 (comparison)

The procedure was as in Example 2. The stabilization was effected using 100 ml/h of a solution of 6 g/l of phenothiazine and 1 g/l of 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl in acrylic acid.

- 5 The distillation had to be stopped after an operating time of about 450 hours owing to polymer formation in the rectifying section and the formation of a black coating in the stripping section of the column. The evaporator was thickly coated.

## 10 Example 6

The procedure was as in Example 2. The stabilization was effected using 100 ml/h of a solution of 5 g/l of phenothiazine, 2 g/l of hydroquinone monomethyl ether and 0.1 g/l of manganese diacetate (2%, based on phenothiazine) in acrylic acid.

15

After an operating time of about 700 hours, neither column nor evaporator showed any signs of polymer formation.

## Example 7

- 20 The procedure was as in Example 2, except that 2000 ppm of acetone were added to the feed of the rectification column.

After an operating time of about 700 hours, neither column nor evaporator showed any signs of polymer formation.

25

This example shows that, with stabilization according to the invention, the content of acetone and aldehydes has no effect on the polymer formation.

30

35

40

45



We claim:

1. A process for the preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed gas-phase partial oxidation of at least one C<sub>3</sub>-precursor with molecular oxygen, the resulting acrylic acid-containing product gas mixture being cooled and subsequently being subjected either to a fractional condensation or to a rectification process, wherein phenothiazine and at least one phenolic compound are introduced at the top or in the region of the top of the rectification or condensation column(s).
2. A process as claimed in claim 1, wherein at least one metal salt is introduced in addition to phenothiazine and at least one phenolic compound.
3. A process as claimed in either of the preceding claims, wherein the hot, acrylic acid-containing product gas mixture is cooled and then fed to an absorption process and the acrylic acid-containing liquid thus obtained is rectified.
4. A process as claimed in claim 3, wherein the acrylic acid-containing solution obtained from the absorption process is subjected to a desorption process, and the acrylic acid-containing liquid thus obtained is rectified.
5. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein a mixture of diphenyl ether and biphenyl is used as the quench and/or absorbent.
6. A process as claimed in claim 5, wherein the mixture additionally contains from 0.1 to 25% by weight of an orthophthalic ester.
7. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the phenolic compound used is at least one member of the group consisting of hydroquinone, hydroquinone monomethyl ether, 2-tert-butyl-4-methylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-methylhydroquinone and 6-tert-butyl-2,4-dimethylphenol and 2,5-di-tert-butylhydroquinone, 2-tert-butylphenol, 4-tert-butylphenol, 2,4-di-tert-butylphenol, 4-tert-butyl-2,6-dimethylphenol, 2-tert-butyl-6-methylphenol, 4-ethoxyphenol or 4-butoxyphenol.

8. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the phenolic compound used is hydroquinone monomethyl ether.
- 5 9. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the amount of stabilizer is chosen so that the phenothiazine concentration in the acrylic acid isolated is 50 - 1000 ppm by weight and the concentration of the phenolic component is 10 - 1000 ppm by weight.
- 10 10. A process as claimed in any of claims 2 to 9, wherein the metal salt used is at least one manganese, cerium, nickel, chromium or copper compound.
- 15 11. A process as claimed in any of claims 2 to 10, wherein the metal salt used is at least one compound from the group consisting of manganese acetate, cerium acetate, copper acetate, copper dimethyldithiocarbamate, copper diethyldithiocarbamate, copper dibutyldithiocarbamate and copper salicylate.
- 20 12. A process as claimed in any of claims 2 to 11, wherein the metal salt used is manganese acetate.
- 25 13. A process as claimed in any of the preceding claims, which is carried out in the absence of an N-oxyl compound.

30

35

40

45

21

## Preparation of acrylic acid

## Abstract

5

Acrylic acid is prepared by heterogeneously catalyzed gas-phase partial oxidation of at least one C<sub>3</sub>-precursor with molecular oxygen, the resulting acrylic acid-containing product gas mixture being cooled and subsequently being subjected either to a fractional condensation or to a rectification process, by a process in which phenothiazine and at least one phenolic compound are introduced at the top or in the region of the top of the rectification or condensation column(s).

15

20

25

30

35

40

45

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**